

1/3/1

JAPIO

(c) 2007 JPO & JAPIO. All rights reserved.

05075900 \*\*Image available\*\*

**MANUFACTURE OF INORGANIC-MATERIAL-COATED SEPARATOR FOR BATTERY**

**Pub. No.:** 08-031400 [JP 8031400 A ]

**Published:** February 02, 1996 (19960202)

**Inventor:** ENDO HIDEO

KAWACHI MASAHIRO

HIBI FUMIHIDE

**Applicant:** NIPPON MUKI CO LTD [352307] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

**Application No.:** 06-185357 [JP 94185357]

**Filed:** July 14, 1994 (19940714)

**ABSTRACT**

**PURPOSE:** To provide a separator excellent in bag filling property by adhering a sheet, which mainly contains specific rate of inorganic material with polyolefin synthetic pulp as organic binder, onto one face of a thermoplastic synthetic resin sheet.

**CONSTITUTION:** Polyolefin based synthetic pulp supplied onto the upper face of a resin sheet 6 extruded in a semi-melted condition by an extruder 1 via a guide roll 5 is used as organic binder and a 10-40wt.% inorganic material sheet 4 is guided between a pair of pressure molding rolls 2, 2 to form a one-unit sheet 7. In such a condition, the one-unit sheet 7 is cooled and solidified with a pair of next cooling rolls 3, 3 to obtain an inorganic material coated separator 7' with hole opening agent not removed. Then, the hole opening agent in the inorganic material coated separator 7' with the hole opening agent not removed is removed and dried to obtain an inorganic material coated separator.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-31400

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 2 月 2 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16	P			
	L			
10/06	Z			
// B 3 2 B 27/20	Z	8413-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-185357

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 7 月 14 日

(71) 出願人 000232760

日本無機株式会社

東京都千代田区神田錦町 3 丁目 1 番地

(72) 発明者 遠藤 秀夫

岐阜県不破郡垂井町 630 日本無機株式会社垂井工場内

(72) 発明者 川地 正浩

岐阜県不破郡垂井町 630 日本無機株式会社垂井工場内

(72) 発明者 日比 文秀

岐阜県不破郡垂井町 630 日本無機株式会社垂井工場内

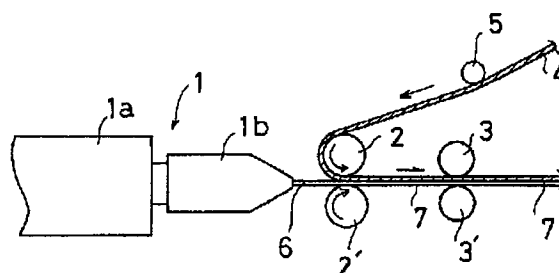
(74) 代理人 弁理士 清水 善▲廣▼

(54) 【発明の名称】 蓄電池用無機質材被覆セパレータの製造法

(57) 【要約】

【目的】 袋加工性の優れたロール状無機質材被覆セパレータの製造法を提供する。

【構成】 押出成形機から押出される熱可塑性剛性樹脂シートの一面に、その半熔融状態において、ポリオレフィン系合成パルプを有機質バインダとして 10～40 wt % 使用した無機質材を主体としたシートを付着させ、且つこれを加圧成形して該半熔融シートと一体化し、次いで冷却して蓄電池用無機質材被覆セパレータを製造する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 押出成形機から押出される熱可塑性合成樹脂シートの片面に、その半熔融状態において、ポリオレフィン系合成パルプを有機質バインダとして10～40wt%使用した無機質材を主体としたシートを付着させ、且つこれを加圧成形して該半熔融シートと一体化し、次いで冷却することを特徴とする蓄電池用無機質材被覆セパレータの製造法。

【請求項2】 無機質材を主体としたシートは、平均繊維径5μm以下の耐酸性ガラスを主体としたものであることを特徴とする請求項1の蓄電池用無機質材被覆セパレータの製造法。

【請求項3】 該熱可塑性合成樹脂シートは、ポリオレフィン系樹脂を主体とし、これに無機粉体並びに開孔剤を混入して成るものである請求項1の蓄電池用無機質材被覆セパレータの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は蓄電池用無機質材被覆セパレータの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、熱可塑性樹脂製のリーフ状又は袋状の蓄電池用セパレータは公知であるが、鉛蓄電池に組み込んで使用する間に陽極板より発生する発生期の酸素や陽極活物質である二酸化鉛の酸化力によってセパレータが酸化劣化し、穴あきなどの損傷を受け、その結果、鉛蓄電池が短寿命となる等の問題がある。これを防止するため、陽極板と対向するセパレータ面にガラス繊維不織布、即ち、ガラスマットを貼着せしめた、平板状のガラスマット付セパレータが使用されている。袋加工を行うロール状セパレータの場合、その製造方法としては、押出成形機を用いて耐酸、耐酸化性のポリオレフィン系樹脂と無機粉体及び開孔剤とを熔融混練したものをシート状に押出成形する際に、その半熔融状態シートの少なくとも片面に無機質材料を付着させ、且つこれを加圧して一体化した後、開孔剤を除去して無機質材被覆セパレータを得る製造法として特開平4-294055の方法が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の無機質材被覆セパレータの製造法は、セパレータを袋加工する際の配慮に欠け、多量の無機質材をセパレータの少なくとも片面で使用し、無機質材被覆面を内側として袋加工を行った場合、無機質材により著しくセパレータの袋加工性が損なわれ、袋加工部が剥離するという問題があった。従って、このような問題を解決し、袋加工性の優れた鉛蓄電池用無機質材被覆セパレータの開発が望まれる。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、上記の

2

要望を満足した、袋加工性の優れたロール状無機質材被覆セパレータの製造法を提供するもので、その手段は、押出成形機から押出される熱可塑性合成樹脂シートの片面に、その半熔融状態において、ポリオレフィン系合成パルプを有機質バインダとして10～40wt%使用した無機質材を主体としたシートを付着させ、且つこれを加圧成形して該半熔融シートと一体化し、次いで冷却することを特徴とする。

【0005】

【作用】 該半熔融合成樹脂シート面に貼着する無機質材シートは、無機質を主体とし、ポリオレフィン系合成パルプを有機質バインダとして10～40wt%使用していることから、該シート単独でも袋加工が可能であり、セパレータと一体化した場合においても充分な袋加工性を有する。また、無機質材シートで用いる無機質材としては、平均繊維径5μm以下の耐酸性ガラス繊維が好ましい。該繊維を使用することで無機質材シートの緻密度が高くなるため、無機質材シート厚さを0.3mm程度と薄くしても、優れた極板活物質の侵入阻止作用、優れた電池寿命延長作用が保持される。一方、5μmを越えるような平均繊維径とした場合、例えばJIS C2202で規定される繊維径19μmの鉛蓄電池用ガラスマットを用いて半熔融合成樹脂シートと一体化する場合、無機質材シートの隙間に半熔融状態の合成樹脂が侵入し、実質的なセパレータ厚さが厚くなることから、電気抵抗が著しく増大するため、好ましくない。なお、現在実用化されている自動車用鉛蓄電池で使用される袋加工用アーモリブ付セパレータのフラット部の厚さは、0.25mmであることから、5μmを越えるような繊維径とした場合は、半熔融状態の合成樹脂に無機質材シートが完全に侵入してしまうため、セパレータ表面に無機質材シートの保護層を生成することが困難となる。

【0006】 無機質材シートのバインダとして使用するポリオレフィン系合成パルプは、例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレン合成パルプを含むが、融点が低くより低温で無機質材を接着できる点より、ポリエチレン合成パルプが好ましい。また、使用する合成パルプの量は、10～40wt%が好ましく、10wt%未満では、袋加工時の融着性が著しく低下することから好ましくなく、40wt%を越えると電気抵抗が著しく増加するため好ましくない。なお、熱可塑性合成樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂などを含み、代表的には耐酸、耐酸化性に富んだ重量平均分子量 $1 \times 10^5$ 以上のポリオレフィン系樹脂、例えば重量平均分子量約200万の超高分子ポリエチレン等が挙げられる。これに無機粉体、例えば珪酸微粉体及び開孔剤、例えば可塑剤を兼ねるパラフィン系オイル等を混練して使用する。このように、上記の製造法で得た本発明の無機質材被覆セパレータを、超音波・熱融着あるいはメカシール等により袋状として、その無機質シート面を陽極板面に当てて

3

組み立てた蓄電池は、無機質材シートによるセパレータ保護効果のため、従来のセパレータに比較して長寿命であり、しかも電池組立の際の袋加工性に優れることから産業的価値は大きい。

【0007】

【実施例】次に、本発明の実施例を添付図面を参照して説明する。図1は、本発明の蓄電池用無機質材被覆セパレータの製造方法を実施する製造装置の1例を示す。図面で1は、押出形成機本体1aとその先方に連設したT型ダイス1bとから成る押出成形機を示す。該T型ダイス1bの前方に上下一対の保温加圧成形ロール2、2'を所定間隔を存して配設し、更にその前方に上下一対の冷却ロール3、3'を配設したもので、予めポリオレフィン系合成パルプをバインダとして使用した無機質材シート4を湿式抄紙法により作製し、予め供給ドラム(図示しない)にロール状に巻き付けたものから巻き戻し、ガイドロール5を介して供給し、該押出成形機1から押し出された半溶融樹脂シート6に一体に結着せしめたものである。即ち、該押出成形機1より押し出された半溶融状態の樹脂シート6の上面に、上方よりガイドロール5を介して供給される湿式抄紙法によって得た該無機質材シート4を該一対の加圧成形ロール2、2'間に導入し、加圧結着して一体化シート7とし、この状態で次の一対の冷却ロール3、3'で該一体化シート7を冷却固化して開孔剤除去前の無機質材被覆セパレータ7'を得る。次いで、該開孔剤除去前の無機質材被覆セパレータ7'中の開孔剤を抽出剤を用いて除去した後、乾燥して無機質材被覆セパレータを得る。

【0008】次に本発明を更に具体的な実施例と比較例を用いて説明する。

(実施例1)重量平均分子量約200万の超高分子量ポリエチレンに、珪酸微粉体と可塑剤兼開孔剤としてのパラフィン系オイルとを、該ポリエチレンに対して各々100部(重量)及び400部(重量)配合し、図1に示した押出成形機本体1aにより加熱溶融し、次いでT型ダイス1bより厚さ0.3mmの半溶融樹脂シートとして押し出し、該T型ダイス前方の上下一対の保温加圧成形ロール2、2'間に導入する。一方、無機質材シートとしては、平均繊維径0.5 $\mu$ mの耐酸性ガラス繊維80重量%、ポリエチレン合成パルプ20重量%の材料構成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ0.2mmの無機質材を主体としたロール状のシートを得る。このロール状の無機質シートを巻き戻し、ガイドロール5及び上側加圧成形ロール2を介して加圧成形ロール2、2'間に導入し、該半溶融樹脂シート6と一体化すると共に該半溶融シートを成形し、無機質材シートを結着していない面にリップを形成する。次いで、開孔剤除去前の無機質材被覆セパレータ7を冷却により固化して、無機質材と一体化した開孔剤除去前の無機質材被覆セパレータ7'を得る。次いで、これをトリクロロエチレン等の有機溶剤か

4

ら成る抽出溶剤を通過させて、可塑剤兼開孔剤の約97%を抽出して無機質材被覆セパレータを得た。該セパレータの総厚さは0.65mm、無機質材被覆厚さは0.2mm、リップ高さは0.2mmで、緻密度が高いことから、無機質材シートの表面凹凸部にセパレータ材料が侵入する程度、つまり無機質材シート厚さのわずかに約5%の深さまでセパレータ材料が侵入する程度であり、実質的に侵入はなかった。

【0009】(実施例2)平均繊維径2 $\mu$ mの耐酸性ガラス繊維80重量%とポリエチレン合成パルプ20重量%の材料構成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ0.2mmのロール状無機質シートとしたこと以外は、実施例1と同条件でセパレータを作成した。該セパレータの総厚さは0.65mm、無機質材被覆厚さは0.2mm、リップ高さは0.2mmであった。

【0010】(実施例3)平均繊維径5 $\mu$ mの耐酸性ガラス繊維80重量%とポリエチレン合成パルプ20重量%の材料構成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ0.2mmのロール状無機質シートとしたこと以外は、実施例1と同条件でセパレータを作成した。該セパレータの総厚さは0.63mm、無機質材被覆厚さは0.18mm、リップ高さは0.2mmであり、無機質材シート厚さの約10%にセパレータ材料が侵入したため総厚さは、僅かながら減少したが、実施例1、2とほぼ同レベルの結果であった。

【0011】(実施例4)平均繊維径0.5 $\mu$ mの耐酸性ガラス繊維60重量%とポリエチレン合成パルプ40重量%の材料構成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ0.2mmのロール状無機質材シートとしたこと以外は、実施例1と同条件でセパレータを作成した。該セパレータの総厚さは0.65mm、無機質材被覆厚さは0.2mm、リップ高さは0.2mmであった。

【0012】(比較例1)平均繊維径0.5 $\mu$ mの耐酸性ガラス繊維95重量%とポリエチレン合成パルプ5重量%の材料構成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ0.2mmのロール状無機質材シートとしたこと以外は、実施例1と同条件でセパレータを作成した。該セパレータの総厚さは0.65mm、無機質材被覆厚さは0.2mm、リップ高さは0.2mmの無機質材被覆ポリエチレンセパレータを得た。

【0013】(比較例2)平均繊維径10 $\mu$ mの耐酸性ガラス繊維80重量%とポリエチレン合成パルプ20重量%の材料構成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ0.2mmのロール状無機質材シートとしたこと以外は、実施例1と同条件でセパレータを作成した。得られたセパレータは、総厚さ0.48mm、無機質材被覆厚さ0.03mm、リップ高さ0.2mmであり、無機質材シート厚さの約85%の深さまでセパレータ材料が侵入していたため実施例1と同条件では、総厚さ0.65mmを得ることが出来なかった。

【0014】（比較例3）平均繊維径0.5 $\mu$ mの耐酸性ガラス繊維50重量%とポリエチレン合成パルプ50重量%の材料構成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ0.2mmのロール状無機質材シートとしたこと以外は、実施例1と同条件でセパレータを作成した。該セパレータの総厚さは0.65mm、無機質材被覆厚さは0.2mm、リップ高さは0.2mmであった。

【0015】（比較例4）平均繊維径10 $\mu$ mの耐酸性ガラス繊維80重量%とポリエチレン合成パルプ20重量%の材料構成で通常の湿式抄紙法に基づき厚さ0.2mmのロール状無機質材シートとしたこと、及び総厚さ\*

\*0.65mmのセパレータを得るためT型ダイス1bより厚さ約0.5mmの半溶融樹脂シートを押し出したこと以外は、実施例1と同条件でセパレータを作成した。得られたセパレータは、総厚さ0.65mm、無機質層厚さ0.03mm、リップ高さ0.2mmであり、無機質材シート厚さの約85%の深さまでセパレータ材料が侵入していた。上記実施例及び比較例で得られたセパレータについて、耐酸化寿命時間、超音波袋加工性及び電気抵抗値を測定した。これらの結果を以下の表1に示す。

【0016】

【表1】

	セパレータ厚さ (mm)			耐酸化 寿命時間	超音波袋加工性	電気抵抗値
	総厚さ	無機質材 被覆厚さ	リップ高さ	(Hr/枚)	—	$\Omega \cdot 100 \text{ cm}^2 / \text{枚}$
実施例1	0.65	0.20	0.20	800	○	0.0012
実施例2	0.65	0.20	0.20	740	○	0.0012
実施例3	0.63	0.18	0.20	700	○	0.0012
実施例4	0.65	0.20	0.20	800	○	0.0014
比較例1	0.65	0.20	0.20	790	×(融着せず)	0.0012
比較例2	0.48	0.03	0.20	270	○	0.0013
比較例3	0.65	0.20	0.20	810	○	0.0019
比較例4	0.65	0.03	0.20	750	○	0.0020

【0017】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、セパレータの袋加工時に融着面が剥離することがなく電池組立の際の袋加工性に優れたセパレータが得られる。また、セパレータの表面が無機質材で被覆されるため、セパレータが酸化劣化されることがなく鉛蓄電池が長寿命となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法の一実施例を実施するための無機質材被覆セパレータ製造装置の要部の側面図である。

【符号の説明】

- 1 押出成形機
- 1a 押出成形機本体
- 1b ダイス
- 2、2' 保温加圧成形ロール
- 3、3' 冷却ロール
- 4 無機質シート
- 5 ガイドロール
- 6 樹脂シート
- 7 一体シート
- 7' 無機質材被覆セパレータ

(5)

特開平8-31400

【図1】

